

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-143111

(43)Date of publication of application : 03.06.1997

(51)Int.Cl. C07C 39/08
B01J 27/04
B01J 31/02
C07C 37/08
C07C 45/53
C07C 49/08
// C07B 61/00

(21)Application number : 07-301055

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 20.11.1995

(72)Inventor : ITO TEISHO
ISHINO MASARU

(54) DECOMPOSITION OF HYDROPEROXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for decomposing a hydroperoxide suppressed in byproduct tar formation to low levels, also advantageous in terms of heat economy, designed to decompose a diisopropylbenzene dihydroperoxide in a liquid phase in the presence of an acid catalyst into the corresponding dihydroxybenzene and acetone.

SOLUTION: This method for decomposing a hydroperoxide designed to decompose a diisopropylbenzene dihydroperoxide in a liquid phase in the presence of an acid catalyst into the corresponding dihydroxybenzene and acetone, is characterized by that (A) using a decomposition reactor equipped with a rectifier on the upper part, the reactor is fed with a stock liquor and an acid catalyst to proceed with a decomposition reaction along with removing at least part of the acetone as a byproduct via the top of the rectifier out of the reaction system; and (B) the concentration of the diisopropylbenzene dihydroperoxide in the stock liquid to be fed into the decomposition reactor stands at 10-25wt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3296165

[Date of registration] 12.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Partial English Translation of JP 09(1997)-143111 A

(Publication Date: June 3, 1997)

[Title of the Invention]

Decomposition Method of Hydroperoxide

5 Column 1, lines 1 to 14

[Scope of Claim for Patent]

[Claim 1] A decomposition method of hydroperoxide which comprises subjecting diisopropylbenzene hydroperoxide to a decomposition reaction in the presence of a catalyst in a liquid phase to convert into dihydroxy benzene and acetone, and having
10 characteristics (A) and (B) below:

(A): a decomposition reactor equipped with a rectification column thereon is used, raw material liquid for decomposition and an acid catalyst are supplied into the decomposition reactor,
15 and at least part of acetone produced by the decomposition reaction is removed from the upper part of the rectification column outside of the reaction system while proceeding the decomposition reaction, and

(B): a concentration of diisopropylbenzene hydroperoxide
20 in the raw material liquid for decomposition supplied into the decomposition reactor, is 10 to 25 % by weight.

Column 3, lines 6 to 23

[0008] As the acid catalyst, sulfuric anhydride; benzene
25 sulfonic acids such as p-toluene sulfonic acid; methane sulfonic acid, trichloromethane sulfonic acid, trifluoromethane sulfonic acid, perchloric acid, phosphorous acid, chloric acid, hydrogen fluoride, trichloroacetic acid,

trifluoroacetic acid, aluminum chloride, boron trifluoride, boron trifluoride complex, cation exchange resin and the like are listed. Further, a compound having a property as an anti-oxidant, and containing sulfur or the like, can be used.

5 Among these, sulfuric anhydride is preferable from the viewpoint of decomposition yield. The used amount of the acid catalyst is preferably 0.005 to 5% by weight of the raw material liquid for decomposition. When the used amount is too small, objective composition reaction may not sufficiently proceed, 10 on the other hand, when the used amount is too large, the reaction may proceed and formation of tar may increase. when sulfuric anhydride is used as the acid catalyst, the used amount is preferably 50 to 150 ppm by weight of the raw material liquid. Sulfuric anhydride is usually supplied to a decomposition 15 reactor in a solution state in which it is dissolved in acetone. The concentration of the acid catalyst in the acetone solution is usually 0.1 to 10% by weight.

Column 5, lines 6 to 34

20 [0017]

[Example]

Example 1

Into a special flask having a spherical part of 100 ml as a reaction vessel and a rectification column thereon, 80 ml of 25 methyl isobutyl ketone(MIBK) solution (raw material liquid for reaction) containing 9.9% by weight of meth-diisopropylbenzene dihydroperoxide(m-DHPO) was charged. Besides, as the raw material liquid for reaction, MIBK solution of m-DHPO obtained

by oxidizing isopropylbenzene with an air, was used. While stirring the raw material liquid for reaction, further a separate raw material liquid for reaction and an acetone solution of sulfuric anhydride(sulfuric anhydride
5 concentration 0.4% by weight) were supplied to the flask at a rate of 1407g/hr and 36.5g/hr, respectively. At this time, the amount of sulfuric anhydride to the raw material liquid for reaction was 101 ppm by weight. The decomposition reaction was carried out under a pressure of 520 Torr while keeping the
10 temperature of the reaction to 90°C. The retention time was adjusted to 3 minutes.

Produced low boiling point components such as acetone were raised inside the rectification column and taken out from the top of the column at a rate of 116.8 /hr as an effluent, on the
15 other hand, a liquid component in the reaction vessel as a bottom was taken out at a rate of 1326.4 g/hr from the overflow part of the effluent to the outside of the system. The rate of acetone overflowed (acetone removed to the outside of the system/all of acetone overflowed from the overhead of the rectification
20 column X 100) was 45%. The bottom and effluent were collected and analyzed in a limited period of 40 minutes for which the inside of the system was stable. As the results, a recovery rate of the substances in the total of the system was 99.98%, a decomposition yield[recovered all resorcinol(mole)/supplied
25 m-DHPO(mole) x 100] was 92.6% and a tar component yield[recovered tar(g)/supplied m-DHPO(g) x 100] was 5.18%.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-143111

(43)公開日 平成9年(1997)6月3日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 39/08			C 0 7 C 39/08	
B 0 1 J 27/04			B 0 1 J 27/04	Z
31/02	1 0 3		31/02	1 0 3 Z
C 0 7 C 37/08			C 0 7 C 37/08	
45/53			45/53	

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-301055

(22)出願日 平成7年(1995)11月20日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 伊藤 禎昭

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 石野 勝

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 ハイドロパーオキシサイドの分解方法

(57)【要約】

【課題】 ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシサイドを、液相中、酸触媒存在下に分解反応に付し、ジヒドロキシベンゼン及びアセトンに変換するハイドロパーオキシサイドの分解方法であって、タールの副生を低レベルに抑制し、かつ熱経済的にも有利なハイドロパーオキシサイドの分解方法を提供する。

【解決手段】 ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシサイドを、液相中、酸触媒存在下に分解反応に付し、ジヒドロキシベンゼン及びアセトンに変換するハイドロパーオキシサイドの分解方法であって、下記(A)及び(B)の特徴を有するハイドロパーオキシサイドの分解方法。

(A) : 上部に精留塔を備えた分解反応器を用い、該分解反応器に分解原料液及び酸触媒を供給し、分解反応を進行させつつ、かつ精留塔の上部から分解反応で生じるアセトンの少なくとも一部を反応系外に除去すること

(B) : 分解反応器に供給する分解原料液中のジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシサイドの濃度が10～25重量%であること

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドを、液相中、酸触媒存在下に分解反応に付し、ジヒドロキシベンゼン及びアセトンに変換するハイドロパーオキシドの分解方法であって、下記(A)及び(B)の特徴を有するハイドロパーオキシドの分解方法。

(A)：上部に精留塔を備えた分解反応器を用い、該分解反応器に分解原料液及び酸触媒を供給し、分解反応を進行させつつ、かつ精留塔の上部から分解反応で生じるアセトンの少なくとも一部を反応系外に除去すること

(B)：分解反応器に供給する分解原料液中のジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドの濃度が10～25重量%であること

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハイドロパーオキシドの分解方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドを、液相中、酸触媒存在下に分解反応に付し、ジヒドロキシベンゼン及びアセトンに変換するハイドロパーオキシドの分解方法であって、タールの副生を低レベルに抑制し、かつ熱経済的にも有利なハイドロパーオキシドの分解方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ジイソプロピルベンゼンを空気酸化してジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドとし、更に該ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドを酸触媒の存在下に分解することにより、ジヒドロキシベンゼン及びアセトンを得る方法は公知である。ここで、ジヒドロキシベンゼンとしては、レゾルシン又はハイドロキノンをあげることができる。ところで、上記のジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドを分解する方法としては、ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドを酸触媒の存在下に分解することによりジヒドロキシベンゼン及びアセトンに変換し、その後、該得られたジヒドロキシベンゼン及びアセトンの混合液を精留に付すことによりジヒドロキシベンゼンとアセトンに分離して回収するのが常法であった（たとえば、特開昭53-95929号公報参照）。しかしながら、この方法によると、分解反応時に相当量のタールが副生するという問題があった。該タールの発生は、目的物であるジヒドロキシベンゼン及びアセトンの損失を招き、かつ生じたタールが反応装置や配管部に付着し、円滑な運転を困難にし、しかも該タールを分離するための付加的なコストを生じ、特に工業的実施の観点から、極めて不都合であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】かかる状況の下、本発明が解決しようとする課題は、ジイソプロピルベンゼン

2

ジハイドロパーオキシドを、液相中、酸触媒存在下に分解反応に付し、ジヒドロキシベンゼン及びアセトンに変換するハイドロパーオキシドの分解方法であって、タールの副生を低レベルに抑制し、かつ熱経済的にも有利なハイドロパーオキシドの分解方法を提供する点に存するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドを、液相中、酸触媒存在下に分解反応に付し、ジヒドロキシベンゼン及びアセトンに変換するハイドロパーオキシドの分解方法であって、下記(A)及び(B)の特徴を有するハイドロパーオキシドの分解方法に係るものである。

(A)：上部に精留塔を備えた分解反応器を用い、該分解反応器に分解原料液及び酸触媒を供給し、分解反応を進行させつつ、かつ精留塔の上部から分解反応で生じるアセトンの少なくとも一部を反応系外に除去すること

(B)：分解反応器に供給する分解原料液中のジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドの濃度が10～25重量%であること

【0005】

【発明の実施の形態】本発明は、ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドを、液相中、酸触媒存在下に分解反応に付し、ジヒドロキシベンゼン及びアセトンに変換するハイドロパーオキシドの分解方法である。

【0006】ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドとしては、メタジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシド及びパラジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドを例示することができる。これらの化合物は、通常、対応するジイソプロピルベンゼンを空気酸化することにより得られる。この際、ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドは、通常、まず該ジイソプロピルベンゼンの酸化反応液からアルカリで水層に抽出され、更に該アルカリ水層を有機溶媒にて再抽出することにより有機溶媒溶液として得られる。なお、ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドに少量混入している2-ヒドロキシー-2-プロピル基を持つ化合物は、分解反応を妨害することがあるので、精留や抽出などにより、事前に除去しておくことが好ましい。

【0007】分解反応は液相中で行なわれる。反応時の溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどのベンゼン類；及びこれらの混合物が常用される。これらのう

(3)

3

ち、前記した再抽出に用いた有機溶媒を本分解反応時の溶媒として用いるのが工業的観点から好ましい。また、酸触媒を用いる分解反応条件下で安定な溶媒が好ましい。これらの観点からケトン類が好ましく、特にメチルイソブチルケトンが好ましい。

【0008】酸触媒としては、無水硫酸；p-トルエンスルホン酸などのベンゼンスルホン酸類；メタンスルホン酸、トリクロルメタンスルホン酸、トリフルオルメタンスルホン酸、過塩素酸、リン酸、塩酸、フッ化水素、トリクロル酢酸、トリフルオル酢酸、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素錯体、カチオン交換樹脂などをあげることができ、更に硫黄原子などを含む酸化防止剤としての特性を有する化合物を用いることもできる。中でも、分解収率の観点から無水硫酸が好ましい。酸触媒の使用量は、分解原料液の0.005～5重量%の範囲が好ましい。該使用量が過少であると目的とする分解反応が十分に進行しないことがあり、一方該使用量が過多であると反応が進み、タールの生成が増すことがある。酸触媒として無水硫酸を用いる場合の使用量は、分解原料液の50～150重量ppmの範囲が好ましい。無水硫酸は、通常アセトンに溶解された溶液状態で分解反応器へ供給される。該アセトン溶液中の酸触媒の濃度は、通常0.1～10重量%である。

【0009】分解反応の好ましい温度及び圧力条件としては、温度60～100℃、圧力200～700 Torrをあげることができる。分解温度が低過ぎると目的とする分解反応が十分に進行しないことがあり、一方分解温度が高過ぎるとタールの生成が増すことがある。分解圧力が低過ぎると反応温度を高く維持できなくなることがあり、一方分解圧力が高過ぎるとアセトンを留出させるのに必要な温度が高くなり、タールの生成が増すことがある。好ましい分解反応時間（分解反応域での滞留時間）は1～15分である。分解反応時間が短過ぎると目的とする分解反応が十分に進行しないことがあり、一方分解反応時間が長過ぎると反応が進行し、タールの生成が増すことがある。なお、分解反応は多量の発熱を伴うので、上記の反応温度を維持するため、反応器に冷却器を設け、冷却しつつ反応を行なう。

【0010】本発明は、上部に精留塔を備えた分解反応器を用い、該分解反応器に分解原料液及び酸触媒を供給し、分解反応を進行させつつ、かつ精留塔の上部から分解反応で生じるアセトンの少なくとも一部を反応系外に除去することにより実施される。

【0011】上部に精留塔を備えた分解反応器とは、分解反応を行なうための反応槽及びその上部に該反応槽に直結する形で設置された精留塔を有する構造の反応器を意味する。該反応槽には反応温度を維持するための冷却手段が設けられている。精留塔としては棚段形式のもの又は充填塔形式のものが用いられる。上記の反応器の構造からも明らかとなおり、反応槽で発生した反応生成物

4

のうち、低沸点を有するアセトンの及び反応溶媒の一部は精留塔を上昇し、該塔の頂部から留出される。そして、該留出された成分は、冷却器によって冷却・凝縮され、凝縮した液体成分の一部は精留塔へ還流として戻され、残部は後工程を送られるとにより反応系外に除去される。ここで、系外に除去される分解反応で生じたアセトン量は、分解反応で生じる全アセトン量の30%以上とすることが好ましい。このことにより、分解反応に伴うタールの副生を一層低い水準に維持することができる。

【0012】本発明においては、分解反応器に供給する分解原料液中のジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドの濃度が10～25重量%であることが必要であり、更に好ましくは15～20重量%であることが必要である。該濃度が低過ぎると反応器容量あたりの目的物の生産性がさがり、かつ後工程の溶媒分離に必要なエネルギーが大となり工業的に不利となり、一方該濃度が高過ぎるとタールの発生が増加する。ここで、分解原料液とは、溶媒中にジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドを含有する溶液であり、該溶媒としては、前記の反応時の溶媒としてあげたものが用いられる。すなわち、分解原料液を構成する溶媒は分解反応時の溶媒となる。なお、分解原料液中の水分は、酸触媒の活性を低下させることがあるので、分解原料液を事前に蒸留に付し、分解原料液中の水分を1重量%以下とすることが好ましい。

【0013】本発明においては、ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシド、溶媒及び酸触媒が、主たる成分として分解反応器に供給される。そして、精留塔の頂部からアセトンと一部の溶媒が回収され、ジヒドロキシベンゼン、タール、溶媒及び一部のアセトンからなる混合液が回収される。

【0014】本発明は、通常、連続プロセスとして行なわれるが、定常状態における分解反応液全体中のジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドの濃度を0.5重量%以下に維持することが好ましい。このことにより、タールの副生を一層低い水準に維持することができ、更にハイドロパーオキシドの爆発に伴う安全性の問題が回避される。

【0015】本発明によると、分解反応時のタールの副生を低い水準に抑制することができる。その理由として、本発明者らは検討の結果、次のように推定している。すなわち、ジヒドロキシベンゼンとアセトンは、加熱環境下において反応し、タールを生じるが、本発明においては、分解原料液中のジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドの濃度を比較的低いレベルに規定することにより生成するジヒドロキシベンゼンとアセトンの濃度も低く維持し、タール化反応の機会を減少させたこと、及び、生成したアセトンを直ちに精留により系外に除去することにより、やはりタール化反応の機会を

(4)

5

減少させたことにより、タールの副生を防止し得たものであろう。

【0016】更に、本発明は分解反応で発生する熱を精留のための熱源として直接利用するものであり、熱経済の観点からも有利な方法である。

【0017】

【実施例】

実施例1

反応槽としての100mlの球部及びその上部に精留塔を具備する特殊反応フラスコに、メタジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキサイド(m-DHPO) 19.9重量%を含むメチルイソブチルケトン(MIBK)溶液(反応原料液) 80mlを仕込んだ。なお、該反応原料液は、ジイソプロピルベンゼンを空気酸化して得られたm-DHPOのMIBK溶液を用いた。該反応原料液を攪拌しながら、更に別途反応原料液及び無水硫酸のアセトン溶液(無水硫酸濃度0.4重量%)を、それぞれ1407g/hr及び36.5g/hrで連続的にフラスコに供給した。このときの反応原料液に対する無水硫酸の量は101重量ppmである。反応液の温度を90℃に保ち、圧力520Torrで分解反応を行った。滞留時間は3分とした。生成したアセトンなどの軽沸点成分は精留塔を上昇し、塔頂部から116.8g/hrで留出液として系外に抜き出し、一方レゾルシンなどの反応槽内液成分は缶出液としてフラスコの溢流部より1326.4g/hrで抜き出した。アセトンの留出割合(系外に除去したアセトン/精留塔の塔頂から留出する全アセトン×100)は45%であった。系内が安定した40分に限り、缶出液と留出液を採取し分析した結果、系全体の物質回収率は99.98%であり、分解収率[回収した全レゾルシン(モル)/供給したm-DHPO(モル)×100]は92.6%であり、タール成分収率[回収したタール(g)/供給したm-DHPO(g)×100]は5.18%であった。

【0018】分解収率、タール成分収率を計算するのに用いたm-DHPO濃度は、チオ硫酸ナトリウム滴定法*

6

*と液体クロマトグラフィー法、レゾルシン濃度はガスクロマトグラフィー法、タール成分濃度はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法で分析をおこない、得た値を使用した。

【0019】実施例2～3及び比較例1～4

表1の条件としたこと以外、実施例と同様に行なった。結果を表1に示した。結果から次のことがわかる。本発明の条件を満足するすべての実施例は、満足すべき結果を示している。一方、メタジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキサイド濃度が過大な分解原料液を用いた比較例1、比較例3及び比較例4並びにメタジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキサイド濃度が過大な分解原料液を用い、かつ精留塔の上部からのアセトンの除去を行なわなかった比較例2は、いずれも分解収率が低く、かつタール収率が高く、よってタールの副生が多いことを示している。

【0020】

【表1】

	実	施	例
	1	2	3
条件			
反応温度 ℃	90	95	75
反応圧力 Torr	520	600	330
滞留時間 分	3.0	3.0	2.9
酸触媒量 wt ppm #1	101	101	95
m-DHPO濃度 wt % #2	19.9	18.4	19.5
ACT 留出割合 % #3	45	49	40
結果			
分解収率 % #4	94.6	94.2	95.7
タール収率 % #5	5.18	5.97	4.62

【0021】

【表2】

	比	較	例	
	1	2	3	4
条件				
反応温度 ℃	90	75	105	100
反応圧力 Torr	510	306	760	760
滞留時間 分	2.9	9.6	4.4	3.0
酸触媒量 wt ppm #1	102	57	35	103
m-DHPO濃度 wt % #2	27.1	28.3	27.8	27.5
ACT 留出割合 % #3	47	0	49	39
結果				
分解収率 % #4	89.8	83.5	81.1	85.7
タール収率 % #5	6.43	6.58	8.86	8.98

(5)

7

- 【0022】*1 酸触媒量：分解原料液に対する割合
*2 m-DHPO濃度：分解原料液中のメタジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドの濃度
*3 ACT留出割合：系外に除去したアセトン／精留塔の塔頂から留出する全アセトン×100
*4 分解収率：回収した全レゾルシン（モル）／供給したm-DHPO（モル）×100
*5 タール収率：回収したタール（g）／供給したm-DHPO（g）×100

8

【0023】
【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドを、液相中、酸触媒存在下に分解反応に付し、ジヒドロキシベンゼン及びアセトンに変換するハイドロパーオキシドの分解方法であって、タールの副生を低レベルに抑制し、かつ熱経済的にも有利なハイドロパーオキシドの分解方法を提供することができた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 49/08		9049-4H	C 07 C 49/08	A
// C 07 B 61/00	3 0 0		C 07 B 61/00	3 0 0